



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 38 722 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 01 F 3/02
B 01 D 1/00
B 01 D 1/14
C 23 C 16/44

⑳ Aktenzeichen: P 41 38 722.8
㉔ Anmeldetag: 21. 11. 91
㉓ Offenlegungstag: 27. 5. 93

DE 41 38 722 A 1

㉑ Anmelder:
Institut für Festkörper- und Werkstofforschung
Dresden e.V., O-8027 Dresden, DE

㉒ Erfinder:
Wolf, Erich, O-8010 Dresden, DE; Selbmann,
Dietmar, O-8027 Dresden, DE; Weiss, Francois,
Montbonnot, FR; Labeau, Michel, Eybens, FR;
Senateur, Jean-Pierre, Meylan, FR

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Dosierung und Verdampfung von Stoffen mit niedrigem Dampfdruck

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Stoff- oder Werkstoffdarstellung und ist verwendbar zur Dosierung und Verdampfung von Stoffen mit niedrigem Dampfdruck. Das zu lösende technische Problem bestand darin, die Blockierung der aktiven Oberfläche fester schwerflüchtiger Stoffe bei ihrer Verdampfung zu vermeiden, den Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung oder reaktive Umwandlung fester oder flüssiger temperaturempfindlicher Stoffe weitgehend zu reduzieren, einen hohen Durchsatz zu gewährleisten und gleichzeitig die Dosierung und Verdampfung mit mehreren Stoffen auf einfache Weise zu ermöglichen. Das Problem wird dadurch gelöst, daß eine Lösung aus den Stoffen mit niedrigem Dampfdruck und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in ein Aerosol in einem Druckbereich zwischen 0,01 und 200 mbar überführt, zur Verdampfung in seine gasförmigen Bestandteile in eine beheizte Zone geleitet und danach einem Verarbeitungsprozeß zugeführt wird.

DE 41 38 722 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Stoff- oder Werkstoffdarstellung.

Stoffumwandlungsprozesse haben eine große Bedeutung bei technischen Prozessen. Zum Beispiel bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) reagieren gasförmige Reaktionspartner an einer beheizten Abscheidungsunterlage oder auch direkt in der Gasphase zu festen oder flüssigen Phasen (Stoffen). In der Regel liegen nicht alle Reaktionspartner bei Raumtemperatur im gasförmigen Aggregatzustand vor, so daß in einem vorangehenden Verfahrensschritt die festen oder flüssigen Reaktionspartner in den gasförmigen Zustand überführt werden müssen.

Für bei Raumtemperatur flüssige Stoffe ist dieses Problem gelöst. Nach E. Wolf, D. Selbmann, M. Schönherr, E. Wittig, S. Kremmer, H. J. Gessner, DDR-Patent 01 54 463 (1982) ist es möglich, mittels eines strömenden Trägergases, das mit dem Dampf der Flüssigkeit beladen wird, eine definierte und zeitlich konstante Dampfmenge zur Reaktion zu bringen. Dieses Verfahren wird häufig auch für bei Raumtemperatur feste Stoffe angewendet, so beschrieben bei H. Ymane, H. Kurosawa, T. Hirai, K. Watanabe, H. Iwasaki, N. Kobayashi, Y. Muto, J. of Crystal Growth 98 (1989) 860—866, North-Holland, Amsterdam und F. Schmaderer, R. Huber, H. Oetzmann, G. Wahl, Metallwissenschaft + Technik, 44. Jahrgang, Heft 7 (1990). Es erfordert jedoch hohe Beladungstemperaturen, da die Dampfdrücke bei festen Stoffen vielfach sehr niedrig sind.

Neben i.a. niedrigen Verdampfungsmengen und damit verbundenen geringen Abscheidungsraten ist bei vielen metallorganischen und anorganischen Verbindungen durch die erforderlichen hohen Beladungstemperaturen keine langzeitstabile Verdampfung möglich. Die Ursachen dafür sind z. B. bei metallorganischen Verbindungen ungesättigte Koordinationssphären, wodurch sie zur Polymerisation im gasförmigen und festen Zustand neigen oder sie zersetzen sich bei den Verdampfungstemperaturen. Bei anorganischen Stoffen besteht häufig die Gefahr der Blockierung der Substanz-Oberfläche durch Oxidation oder Restfeuchtigkeit im Trägergas, wodurch die aktive Stoffübergangsfläche sich zeitlich verringert.

Andere Dosierverfahren sind Verneblungsverfahren. Aus einer Lösung, bestehend aus Lösungsmittel und einem oder mehreren gelösten Stoffen, wird mittels der Spraytechnik bzw. nach J. L. Deschavres, F. Cellier, G. Delabouglise, M. Labeau, M. Lauglet, J. C. Joubert, J. de Physique, Colloque C5, supplement au n°5, Tome 50, (1989) und J. Spitz, J. C. Viguie, F.R.G. Patent 2151809 (1974) durch Ultraschall bei Normaldruck ein Aerosol erzeugt, das mit Hilfe eines Trägergases auf die beheizte Abscheidungsunterlage geleitet wird, wo die Lösung verdampft und die gelösten Stoffe reagieren können. Der Mangel dieser Verneblungsverfahren besteht in der eingeschränkten Anwendbarkeit und einer komplizierten und technisch aufwendigen Prozeßführung.

Um die gelösten Stoffe bei Atmosphärendruck in die Gasphase zu überführen, müssen diese entweder einen hohen Sättigungsdampfdruck aufweisen bzw. man muß mit geringen Konzentrationen bei Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck gegenüber dem Lösungsmittel arbeiten, was einen starken Ballast für den Prozeß und niedrige Abscheidungsraten bedeutet. Eine definierte Abscheidung von Schichten hoher Perfektion mit komplizierter Zusammensetzung ist schwierig und mit gro-

ßen Einschränkungen im Durchsatz verbunden, vor allem dann, wenn die Dampfdrücke der gelösten Stoffe unterschiedlich groß sind. Gasströmung und Substrattemperatur müssen genau aufeinander abgestimmt sein, damit alle Reaktionspartner gasförmig vorliegen und Kondensation vermieden wird, die zu einem gestörten Schichtwachstum führt. Durch die Anwendung bei Atmosphärendruck, die bei technisch vertretbaren Abscheidungsraten die Verwendung von Reaktionspartnern mit hohem Dampfdruck erfordert, wird der Einsatz technisch interessanter Verbindungen stark eingeschränkt.

Das durch Spray-Technik erzeugte Aerosol weist ein ungünstiges, großes Verteilungsspektrum der Tropfengrößen auf, wodurch gleichmäßige Schichtdicken nicht möglich sind, bzw. es ist eine komplizierte Beschichtungstechnik erforderlich.

Ziel der Erfindung ist es, eine zeitlich stabile Dosierung und Verdampfung schwerflüchtiger oder temperaturempfindlicher Stoffe mit vorgegebener Zusammensetzung im gasförmigen Zustand, verbunden mit einem hohen Durchsatz, zu gewährleisten und den dazu erforderlichen Aufwand beträchtlich zu reduzieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren anzugeben, durch das eine Blockierung der aktiven Oberfläche fester schwerflüchtiger Stoffe bei ihrer Verdampfung vermieden, der Einfluß der Temperatur auf die Zersetzung oder reaktive Umwandlung fester oder flüssiger temperaturempfindlicher Stoffe während der Dosierung und Verdampfung weitgehend reduziert, ein hoher Durchsatz gewährleistet und gleichzeitig die Dosierung und Verdampfung mit mehreren Stoffen auf einfache Weise ermöglicht wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus einer Lösung, bestehend aus einem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittelgemisch und einem oder mehreren schwerflüchtigen oder temperaturempfindlichen, d. h. unter Temperatureinfluß leicht zur reaktiven Umwandlung neigenden festen oder flüssigen Stoffen, mit oder ohne Trägergas ein Aerosol hergestellt, dieses kontinuierlich in eine beheizte Zone zur Überführung des Aerosols in seine gasförmigen Bestandteile geleitet und die Gasmischung anschließend mit oder ohne Zumischung weiterer gasförmiger Stoffe zur Beeinflussung von Verfahrensparametern, z. B. Erhöhung des Durchsatzes oder zusätzliche Reaktionspartner kontinuierlich ihrem Verwendungszweck zugeführt wird. Der Druckbereich liegt zwischen 0,01 und 200 mbar.

Vorteilhaft ist, die Temperatur der Lösung und damit des Aerosols gleich der Umgebungstemperatur zu halten, um eine thermische Belastung der gelösten Stoffe und Kondensation des Aerosols in den Rohrleitungen beim Transport in die beheizte Zone zu vermeiden.

Eine Thermostatierung von Lösung und Rohrleitungssystem ist empfehlenswert, falls das Aerosol bei Temperaturen größer 293 K erzeugt wird, wie es notwendig ist, wenn die Viskosität der Lösung zu hoch ist bzw. bei Arbeiten unterhalb 293 K, wenn der Dampfdruck der Lösung bei Umgebungstemperatur zu hoch ist.

Mit diesem Verfahren läßt sich vorteilhaft und auf besonders einfache Weise eine genau dosierte gasförmige Mischung aus mehreren schwerflüchtigen oder temperaturempfindlichen Stoffen herstellen, was z. B. unabdingbare Voraussetzung ist, wenn die Gasmischung anschließend zur Herstellung mehrkomponentiger Festkörper mit definierter Zusammensetzung durch einen CVD-Prozeß verwendet werden soll. Dabei muß die

Abscheidungsunterlage so angeordnet sein, daß die gasförmigen Stoffe auf dem Weg dorthin nicht kondensieren. Dazu kann die Abscheidungsunterlage entweder in der beheizten Zone oder in einer Zone mit separater Heizung liegen.

Bei der Umsetzung der gasförmigen Stoffe im Reaktor ist es möglich, daß das Lösungsmittel zersetzt wird und an der Bildung der gewünschten Phase nicht beteiligt ist oder durch teilweise Reaktion mit dem gelösten Stoff die gewünschte Verbindung sich bildet. Es ist auch möglich, daß es überhaupt nicht reagiert, so daß es durch Rückkondensation nach dem Reaktor wieder zurückgewonnen werden kann.

Da die Verweilzeit der aus dem Aerosol hergestellten Gasmischung in der beheizten Zone relativ gering gehalten werden kann, sind eventuell auftretende geringe Zersetzungserscheinungen praktisch ohne Einfluß auf die Zusammensetzung der Gasmischung, so daß für die weitere Verwendung eine zeitlich stabile Dosierung gewährleistet ist. Durch Änderung des Gesamtdruckes, des Trägergaspartialdruckes und der Sauggeschwindigkeit läßt sich der Durchsatz der Gasmischung in weiten Grenzen variieren, wodurch das Verfahren für den weiteren Verwendungszweck besonders ökonomisch eingesetzt werden kann.

Vorteilhaft läßt sich die Erfindung anwenden, wenn Lösungsmittel eingesetzt werden, die mit den zu dosierenden Stoffen leichtflüchtige Komplexe zu bilden vermögen, wodurch die Temperatur der Überführung des Aerosols in seine gasförmigen Bestandteile gesenkt werden kann. Besonders zweckmäßig ist die Verwendung von Benzylalkohol als Lösungsmittel, weil die sich bildenden Komplexe einen besonders hohen Dampfdruck besitzen und dadurch hohe Verdampfungsraten erzielt werden.

Die Erfindung erlaubt auch die Anwendung organischer Lösungsmittel in Gegenwart von Sauerstoff, da durch die Anwendung im Unterdruck in einem breiten Konzentrationsbereich eine Explosionsgefährdung vermieden werden kann. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich beispielsweise genau dosierte Gasmischungen aus schwerflüchtigen Metallhalogeniden oder -oxidhalogeniden, aber auch aus metallorganischen Verbindungen herstellen, die bei den sonst üblichen Verdampfungs- oder Sublimationstemperaturen zur Überführung in die Gasphase zur Zersetzung oder Polymerisation neigen, wodurch eine zeitlich stabile Beladung der Gasphase unmöglich wird.

Ausführungsbeispiel

Eine Lösung, bestehend aus dem Lösungsmittel Benzylalkohol und den gelösten Stoffen Yttrium(III)-tetramethylheptandionat Barium(II)-tetramethylheptandionat und Kupfer(II)-tetramethylheptandionat im Molverhältnis 1:3:2 bei einer Gesamtkonzentration von 0,05 Mole β -Chelate/l Lösungsmittel wird durch Ultraschall bei einem Druck von 6 mbar vernebelt und das Aerosol mit einer Trägergasmenge von 5 l/h Argon in eine beheizte Zone, die aus einem um die Transportrohrleitung außen angeordneten Widerstandsofen besteht, eingeleitet und die eine Temperatur von 250°C aufweist. Im letzten Drittel der beheizten Zone erfolgt die Zugabe des Reaktionsgases Sauerstoff mit einer Menge von 10 l/h.

Die Reaktion der gasförmigen β -Chelate mit Sauerstoff erfolgt auf einem MgO-Substrat bei einer Tempe-

ratur von 1200 K in einem Kaltwandreaktor.

Die elementanalytische Untersuchung der abgeschiedenen Schicht ergab eine Elementverteilung Y:Ba:Cu = 1:2:3.

5 während das Röntgendiagramm neben den Einzeloxiden auch die 123-Phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ enthält. Die Abscheidungsrate ist hoch, sie beträgt 0,35 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Dosierung und Verdampfung von Stoffen mit niedrigem Dampfdruck durch Überführung einer Lösung aus diesen Stoffen und einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in ein Aerosol, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerosol in einem Druckbereich zwischen 0,01 und 200 mbar erzeugt, zur Verdampfung in seine gasförmigen Bestandteile in eine beheizte Zone geleitet und danach einem Verarbeitungsprozeß zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Lösungsmittel eingesetzt werden, die mit den zu dosierenden Stoffen Komplexe höherer Flüchtigkeit bilden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Benzylalkohol verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gasmischung mit Zusatz weiterer gasförmiger Reaktionspartner für einen CVD-Prozeß verwendet wird.

- Leerseite -